

DE 40 32 092

File 351:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200115
(c) 2001 Derwent Info Ltd

?s pn=de 4032092
S2 1 PN=DE 4032092
?t s2/23/1

2/23/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009005752 **Image available**
WPI Acc No: 1992-133052/199217
XRAM Acc No: C92-062277
XRPX Acc No: N92-099244

Thermal analyser with magnetic field source - for determining Curie
temp. of ferromagnetic material
Patent Assignee: IND TECHN RES INST (INTE-N); IND TECHNOLOGY RES INST
(INTE-N)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Abstract (Basic): DE 4032092 A

A thermal analyser (esp. a differential scanning calorimeter) for
determining, the Curie temps. of ferromagnetic material, includes an
extraneous magnetic field positioned so that it passes through the
ferromagnetic specimen when the specimen is heated in the analyser (1),
so that the Curie temp. point is clearly identifiable from temp. data.

A Curie temp. determination process, employing the thermal
analyser, is also claimed.

USE/ADVANTAGE - The analyser is useful for determining the Curie
temps. of materials such as (Fe90Nb10)80B20 and Co70Fe4Ni2Si13B11 in
amorphous strip form. The extraneous magnetic field inceases the
magnetic field strength and improves Curie point detection, thus
allowing accurate Curie point measurement and magnetic anisotropy
energy incremental measurement esp. of materials with low magnetic
anisotropy energy and weak self-magnetisation.

Dwg.3/3

Title Terms: THERMAL; ANALYSE; MAGNETIC; FIELD; SOURCE; DETERMINE; CURIE;
TEMPERATURE; FERROMAGNETIC; MATERIAL

Derwent Class: L03; M26; S03

International Patent Class (Main): G01N-025/12

International Patent Class (Additional): G01N-027/72

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 32 092 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:
G 01 N 25/12
G 01 N 27/72

②1 Aktenzeichen: P 40 32 092.8
②2 Anmeldetag: 10. 10. 90
④3 Offenlegungstag: 16. 4. 92

DE 40 32 092 A 1

⑦1 Anmelder:

Industrial Technology Research Institute, Chutung,
Hsing-Chu, TW

⑦4 Vertreter:

Andrejewski, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Honke, M.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Masch, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Albrecht, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 4300
Essen

⑦2 Erfinder:

Tsai, Chorng-Shen, Hsinchu, TW; Leu, Ming-Sheng;
Jiang, Ming-Jhy, Taipeh/T'ai-pei, TW; Yu, Yng-Jye;
Lin, Chun-Sien, Hsinchu, TW

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Thermoanalysator und Verfahren zur Bestimmung der Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Werkstoffs

⑤7 Zur Bestimmung der Curie-Punkte von ferromagnetischen
Werkstoffen, deren Wärmeaufnahme sich im Bereich der
Curie-Punkte nicht wesentlich abrupt verändert, arbeitet
man mit einem Thermoanalysator mit außen angebrachter
Vorrichtung zur Erzeugung eines magnetischen Fremdfel-
des. Die abrupte Veränderung der Wärmeaufnahme des
ferromagnetischen Werkstoffs wird durch Anlegung des
magnetischen Fremdfeldes zur Erhöhung der magnetischen
Anisotropie-Energie und zur Verstärkung der Selbstmagneti-
sierung des Werkstoffs beschleunigt.

DE 40 32 092 A 1

Die Erfindung betrifft einen dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 entsprechenden Thermoanalysator zur Bestimmung der Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Werkstoffs und ein Verfahren zur Bestimmung der Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Werkstoffs durch Anwendung eines solchen Thermoanalysators.

Im allgemeinen beschäftigt sich die vorliegende Erfindung mit einer Technik zur Bestimmung der Curie-Punkte von ferromagnetischen Werkstoffen und im besonderen zur Bestimmung der Curie-Punkte von Werkstoffen, deren Wärmeaufnahmefähigkeit sich im Bereich des Curie-Punkts nicht wesentlich verändert, und zwar mit einem Thermoanalysator, dessen magnetisches Fremdfeld auf den Werkstoff, dessen Curie-Punkt ermittelt werden soll, angelegt wird.

Nach der heutigen Theorie ist das kleinste magnetische Teilchen der magnetische Dipol, eine — wie der Name schon sagt — Kombination aus einem positiven und negativen magnetischen Pol. Ein Dipol entsteht in erster Linie durch Elektronenspins in einem Atom (d. h. Dipolmoment). Das Dipolmoment von Atomen ist im wesentlichen bestimmend für Zufallsrichtungen zur Reduzierung freier Energie und deshalb ohne Nettomagnetismus.

Die von den Elektronenspins bestimmter Elemente, wie z. B. ferromagnetischer Elemente, gebildeten Atomdipole weisen im wesentlichen in die gleiche Richtung, wenn auf sie ein magnetisches Fremdfeld angelegt wird. Der Werkstoff soll dann magnetisiert sein, was "spontane Magnetisierung" genannt wird. Atomdipole von ferromagnetischen Werkstoffen werden nur am absoluten Nullpunkt perfekt ausgerichtet. Die Wärmeenergie der Endtemperatur verursacht Dipolschwankungen, weshalb Dipole von der perfekten Ausrichtung abweichen, ein Prozeß erhöhter Entropie. Die auf eine Zufallszahl umgerechnete Wirkung gewinnt noch an Bedeutung, wenn die Temperatur ansteigt, und kann die magnetische Feldstärke erheblich vermindern. Am Curie-Punkt sind Dipole vollständig zufallsausgerichtet. Über dem Curie-Punkt verhalten sich ferromagnetische Werkstoffe paramagnetisch. In der Übergangsphase absorbieren die Atomspins eines Werkstoffs eine große Energiemenge und der Werkstoff nimmt eine erhebliche Wärmemenge auf. Nach diesem Prinzip funktioniert ein Thermoanalysator zur Erfassung des Curie-Punkts eines Werkstoffs.

Die abrupte Veränderung des Wärmespeichervermögens ist das Hauptmerkmal des Curie-Punkts. Bei der Konstruktion von im Handel erhältlichen Thermoanalysatoren zur Erfassung der Curie-Temperatur hat man sich diese Eigenschaft zunutze gemacht. Ein solcher Thermoanalysator ist der DSC (Differential-Scanning-Wärmemesser, Hersteller: Du Pont U.S.A.). Das Funktionsprinzip des DSC besteht darin, ein Prüfstück zu erwärmen und dessen Wärmeeigenschaften zu überwachen. Eine abrupte Veränderung markiert den Curie-Punkt.

Für die Bestimmung der Curie-Temperatur werden auch andere Methoden angewendet. Bei einigen wird die Curie-Temperatur durch Veränderung des Magnetismus oder durch die sich daraus ergebende Veränderung der Elektrizität ermittelt. Beispiele dafür sind das japanische Patent Nr. 61 51 580, das sowjetische Patent Nr. 13 18 948 und das französische Patent Nr. 24 86 661. Im Vergleich mit dem DSC-Verfahren erfordern die

meisten dieser Methoden die Verwendung komplizierter Meßinstrumente.

Der DSC, obwohl einfach in der Konstruktion und leicht zu handhaben, hat den Nachteil, daß mit ihm Werkstoffe, deren Wärmeaufnahmevermögen sich im Bereich des Curie-Punkts nicht abrupt verändert, nicht gemessen werden können, wahrscheinlich wegen der geringen magnetischen Anisotropie-Energie und der schwachen Selbstmagnetisierung dieser Werkstoffe. Zwecks Überwindung dieser Schwierigkeiten kann auf den Prüfling zur Erhöhung der magnetischen Anisotropie-Energie und Verstärkung der Selbstmagnetisierung ein magnetisches Fremdfeld angelegt werden.

Deshalb ist ein Ziel der Erfindung die Anwendung eines Verfahrens zur Messung des Curie-Punkts von Werkstoffen durch Anlegung eines magnetischen Fremdfeldes, speziell des Curie-Punkts von Werkstoffen mit geringer magnetischer Anisotropie-Energie und schwacher Selbstmagnetisierung, bei denen deshalb bei der Prüfung mit konventionellen Thermoanalysatoren abrupte Veränderungen der Wärmeeigenschaften nicht festgestellt werden können und die Verwendung eines Instruments im Zusammenhang mit dem Verfahren nach der Erfindung.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und ein in Verbindung mit diesem Verfahren zu verwendendes Instrument für die genaue Messung des Curie-Punkts, und außerdem für die Messung des Inkrements der magnetischen Anisotropie-Energie zu schaffen. Dabei soll auf einen Prüfling, der mit einem konventionellen Differential-Scanning-Wärmemesser getestet wird, ein magnetisches Fremdfeld angelegt werden, womit die Stärke des Magnetfeldes erhöht und die Erfassung des Curie-Punkts verbessert werden kann.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus dem Kennzeichen des Patentanspruches 1 sowie dem Patentanspruch 8.

Erfindungsgemäß werden also bei einem Verfahren und dem zugehörigen Instrument für die Ermittlung der Curie-Temperaturen von ferromagnetischen Werkstoffen, bei denen die abrupte Veränderung der Wärmeaufnahme im Bereich der Curie-Temperaturen durch Messung mit einem konventionellen Thermoanalysator nicht festgestellt werden kann, mit zusätzlichen Vorrichtungen für die Anlegung eines magnetischen Fremdfeldes gesorgt. Die abrupte Veränderung der Wärmeaufnahme von ferromagnetischen Werkstoffen wird durch zusätzliche Anlegung eines magnetischen Fremdfeldes zur Erhöhung der magnetischen Anisotropie-Energie und Verstärkung der Selbstmagnetisierung solcher Werkstoffe erheblich beschleunigt. Weil das vorliegende Verfahren mit dem zugehörigen Instrument die Bedeutung der abrupten Veränderung der Wärmeeigenschaften von Prüflingen, die mit einem DSC getestet werden, erhöht, werden die aus dem DSC-Test resultierenden Experimentaldaten klarer, und die Curie-Temperatur kann leichter ermittelt werden.

Die folgenden Beispiele sind nur bevorzugte Ausführungen des Meßinstruments der vorliegenden Erfindung und der mit ihm erzielten Testergebnisse im Vergleich mit den Ergebnissen, die aus einem Test mit konventionellem DSC resultieren. Diese bevorzugten Ausführungen werden mit Verweisung auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es zeigen

Fig. 1 einen Thermoanalysator,

Fig. 2 eine vergrößerte Ansicht eines Teils des in Fig. 1 dargestellten Thermoanalysators,

Fig. 3 eine verbesserte Ausführung des Thermoanaly-

sators nach Fig. 1,

Fig. 4 eine weitere verbesserte Ausführung des Thermoanalysators nach Fig. 1,

Fig. 5 eine weitere verbesserte Ausführung des Thermoanalysators nach Fig. 1,

Fig. 6 ein Kurvenbild des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur, das deutlich den Curie-Punkt zeigt, wenn ein Prüfling aus $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ in einem Thermoanalysator nach Fig. 1 getestet wird,

Fig. 7 ein Kurvenbild des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur, wonach der Curie-Punkt sehr schwer oder überhaupt nicht ermittelt werden kann, wenn ein Prüfling aus $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{80}\text{B}_{20}$ in einem Thermoanalysator nach Fig. 1 getestet wird,

Fig. 8 ein Kurvenbild des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur des in Fig. 7 bezeichneten Werkstoffs, das unter Anwendung des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung erzielt wurde und den Curie-Punkt eindeutig festlegt,

Fig. 9 ein Kurvenbild des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur eines in einem bekannten Thermoanalysator getesteten Prüflings aus $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$, worin der Curie-Punkt unbestimmt ist,

Fig. 10 ein Kurvenbild des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur eines Prüflings aus $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$, das mit dem Verfahren nach der vorliegenden Erfindung erzielt wurde, und worin der Curie-Punkt deutlicher sichtbar wird,

Fig. 11 das Kurvenbild einer TGA (thermogravimetrische Analyse) des nach den Fig. 7 und 8 getesteten Werkstoffs, in dem gezeigt wird, daß die Curie-Temperatur die gleiche ist, wie die nach Fig. 8 unter Anwendung der Methode nach dieser Erfindung erfaßte Curie-Temperatur.

Die Fig. 1 und 2 zeigen einen im Handel erhältlichen Thermoanalysator (hier einen DSC, Differential-Scanning-Wärmemesser, Hersteller: Du Pont, U.S.A., nur als Beispiel für die Ausführung der vorliegenden Erfindung). Zu den Grundelementen eines DSC gehören im allgemeinen ein Grundmodul (nicht dargestellt) mit einem Auswertungsgerät (nicht dargestellt) zur Bewertung der Temperatur eines Prüflings 5, und ein Anzeige- und Aufzeichnungsgerät (nicht dargestellt) zur Ablese des Prüfergebnisses, auf dem eine DSC-Zelle 1, die im allgemeinen aus einem Heizkörper 2 zur Erwärmung des Prüflings 5, einem Temperaturfühler 3 zur Temperaturerfassung und einem Tiegel 40 zur Halterung des Prüflings und einem Referenztiegel 41 für Vergleichszwecke besteht, offengelegt ist. Die DSC-Zelle 1 kann in einem Standgefäß 10 abgeschirmt werden. Weil Konstruktion und Funktionsprinzip eines DSC Fachleute bekannt sind und nicht wesentlich in Beziehung zur vorliegenden Erfindung stehen, werden sie nachstehend nicht weiter beschrieben.

Obwohl der vorstehend beschriebene DSC handlich und für die Bestimmung von Curie-Temperaturen geeignet ist, kann er bei Werkstoffen mit geringer magnetischer Anisotropie-Energie und schwacher Selbstmagnetisierung aus den vorher dargelegten Gründen nicht verwendet werden. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit ist zur Stärkung der Selbstmagnetisierung des mit einem DSC zu testenden Prüflings ein magnetisches Fremdfeld erforderlich. Insoweit wird auf die Fig. 3, 4 und 5 verwiesen, in denen mehrere Formen der Anlegung eines magnetischen Fremdfeldes an einen DSC dargestellt sind: In der ersten, in Fig. 3 gezeigten Ausführung ist um den Prüfling 5 ein Permanentmagnet 6

angeordnet; in der zweiten Ausführung (Fig. 4) ist um die DSC-Zelle 1 eine Magnetspule 7 gewickelt, die von einer Stromversorgung 70 unter Spannung gesetzt wird; und in der dritten Ausführung (Fig. 5) ist die DSC-Zelle 1 von einer Helmholtz-Spule 8 umgeben, die, wenn von einer Stromversorgung 80 erregt, ein magnetisches Fremdfeld erzeugt.

Obwohl zur Ausführung der Erfindung nur der von Du Pont hergestellte DSC verwendet wird, und nur drei Ausführungen der Erfindung hierin durch Beispiele erläutert werden, ist offensichtlich, daß für die Erhöhung der Anisotropie-Energie und für die Stärkung der Selbstmagnetisierung das gleiche Prinzip auf ähnliche Geräte angewendet und eine Vielzahl ähnlicher Ausführungen sowohl in dem vorstehend beschriebenen DSC als auch in anderen ähnlichen Geräten realisiert werden können.

In Fig. 6 wird die abrupte Veränderung der Wärmeaufnahme eines Prüflings aus $\text{Fe}_{76}\text{Si}_3\text{B}_{13}$, einem ferromagnetischen Werkstoff, der in einem oben beschriebenen DSC erwärmt wird, im Bereich der Curie-Temperatur dargestellt. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, wird die Curie-Temperatur eindeutig mit $396,18^\circ\text{C}$ angezeigt. Hier liegt ein Test vor, der auch mit einem konventionellen DSC, wie dem von Du Pont, durchgeführt werden kann, aber das Testergebnis bei $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{80}\text{B}_{20}$ mit dem gleichen Gerät zeigt keinen Curie-Punkt. Jedoch kann bei Anlegung eines magnetischen Fremdfeldes nach den Darstellungen in den Fig. 3, 4 oder 5 der Curie-Punkt von $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{80}\text{B}_{20}$ mit $81,84^\circ\text{C}$ klar abgelesen werden (siehe Fig. 8). Dieses Ergebnis wird mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) nach Darstellung in Fig. 11 geprüft.

Fig. 9 zeigt ein Testergebnis von $\text{Co}_{70}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$, das mit dem in Fig. 1 dargestellten konventionellen Gerät erzielt wurde. Der Curie-Punkt kann ermittelt werden, ist aber unbestimmt und nicht so deutlich wie in dem in Fig. 6 dargestellten Fall. Zur genaueren Bestimmung des Curie-Punkts wird an den Prüfling in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ein magnetisches Fremdfeld angelegt. Das Ergebnis geht aus Fig. 10 hervor, und der Curie-Punkt ist erwartungsgemäß deutlicher bestimmt.

Mit dem obigen Testergebnis wird deutlich, daß die Erfindung für die Bestimmung der Curie-Temperaturen von Werkstoffen mit geringer magnetischer Anisotropie-Energie und schwacher Selbstmagnetisierung, bei denen deshalb, wenn sie mit einem konventionellen Gerät nach den Darstellungen in den Fig. 1 und 2 geprüft werden, der Curie-Punkt entweder unbestimmt ist oder gar nicht ermittelt werden kann, sehr nützlich ist.

Patentansprüche

1. Thermoanalysator zur Bestimmung der Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Werkstoffs, bestehend aus einem Heizkörper für die Zuführung von Wärmeenergie und somit für die Erwärmung eines Prüflings aus dem ferromagnetischen Werkstoff, einer Vorrichtung zur festen Halterung des Prüflings während der Erwärmung, einem Temperaturfühler zur Messung der Temperatur des Prüflings während dessen Erwärmung und zur Abgabe von Signalen, die Informationen über die Temperaturmessung enthalten, einer Auswertungs- und Vorrichtung für den Empfang der von dem Temperaturfühler ausgesendeten Si-

gnale und für die Auswertung dieser Signale, zusammen mit der von dem Heizkörper gelieferten Wärmeenergie, und einem Anzeige- und Aufzeichnungsgerät für die Anzeige und Aufzeichnung der von der Auswertungs- 5 vorrichtung errechneten Ergebnisse, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoanalysator zusätzlich eine Vorrichtung zur Anlegung eines magnetischen Fremdfeldes (6, 7, 8) enthält, die so angeordnet ist, daß das von ihr erzeugte magnetische 10 Fremdfeld durch den Prüfling (5) gelegt wird, wenn der Prüfling (5) innerhalb des Thermoanalysators (1) so erwärmt wird, daß ein Curie-Punkt des magnetischen Werkstoffs mit den Temperaturangaben klar identifizierbar ist. 15

2. Thermoanalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoanalysator ein Differential-Scanning-Wärmemesser ist und der Heizkörper (2), die Halterungsvorrichtung und der 20 Temperaturfühler (3) eine Zelle (1) bilden, die von einem Standgefäß (10) abgeschirmt ist, und daß der Magnetfeldgenerator so angeordnet ist, daß ein magnetisches Fremdfeld durch die Zelle (1) gelegt wird.

3. Thermoanalysator nach Anspruch 1 oder 2, 25 dadurch gekennzeichnet, daß der Magnetfeldgenerator ein Permanentmagnet (6) ist.

4. Thermoanalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Magnetfeldgenerator eine durch eine Stromerzeugung erregte 30 Magnetspule (7) ist.

5. Thermoanalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Magnetfeldgenerator eine durch eine Stromerzeugung erregte Helmholtz-Spule (8) ist. 35

6. Thermoanalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Prüfling (5) ein amorpher Streifen aus $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{80}\text{B}_{20}$ ist.

7. Thermoanalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Prüfling (5) 40 ein amorpher Streifen aus $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{4}\text{Ni}_2\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ ist.

8. Verfahren zur Bestimmung der Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Werkstoffs durch Anwendung eines mit einem magnetischen Fremdfeld arbeitenden Thermoanalysators nach einem der 45 Ansprüche 1 bis 7, bestehend aus folgenden Arbeitsschritten:

Einsetzen eines Prüflings aus dem ferromagnetischen Werkstoff in eine Halterung des Thermoanalysators, 50

Erwärmung des Prüflings mit einem Heizgerät,

Erzeugung des magnetischen Fremdfeldes quer durch den Prüfling mit einem Magnetfeldgenerator,

Erfassung der Temperatur des Prüflings mit einem 55 Temperaturfühler während der Erwärmung des Prüflings, sowie Emittierung von Signalen, die Informationen über die Temperatur enthalten,

Auswertung der Signale mit einem Auswertungs- 60 gerät und

Anzeige und Aufzeichnung der ausgewerteten Signale mit einem Anzeige- und Aufzeichnungsgerät.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

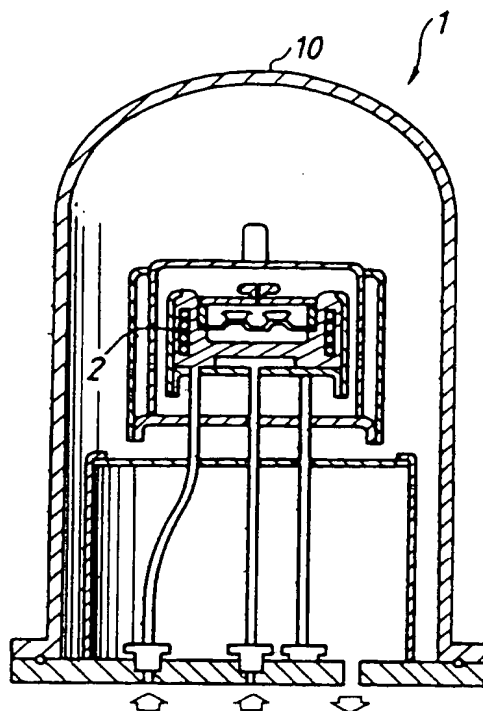


Fig. 1

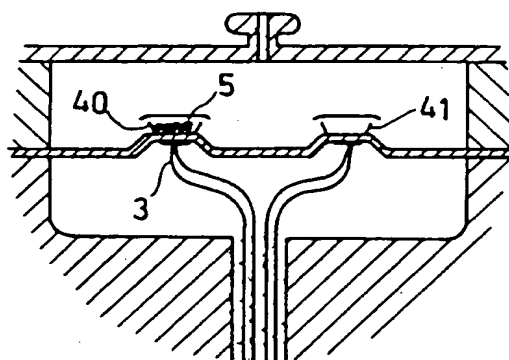


Fig. 2

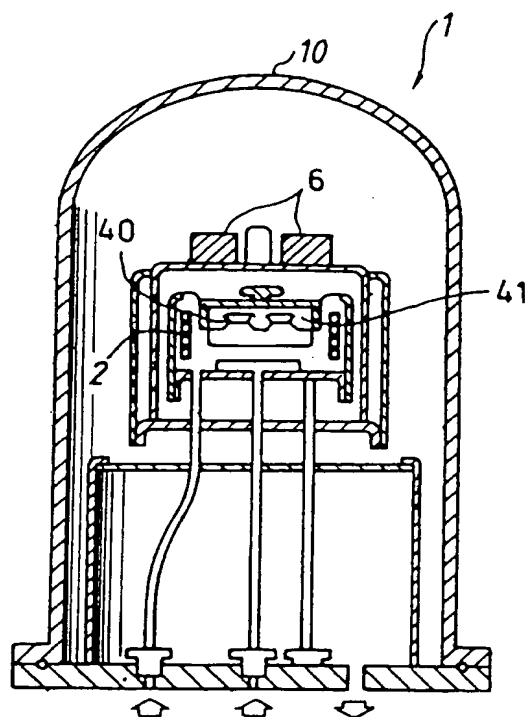


Fig. 3

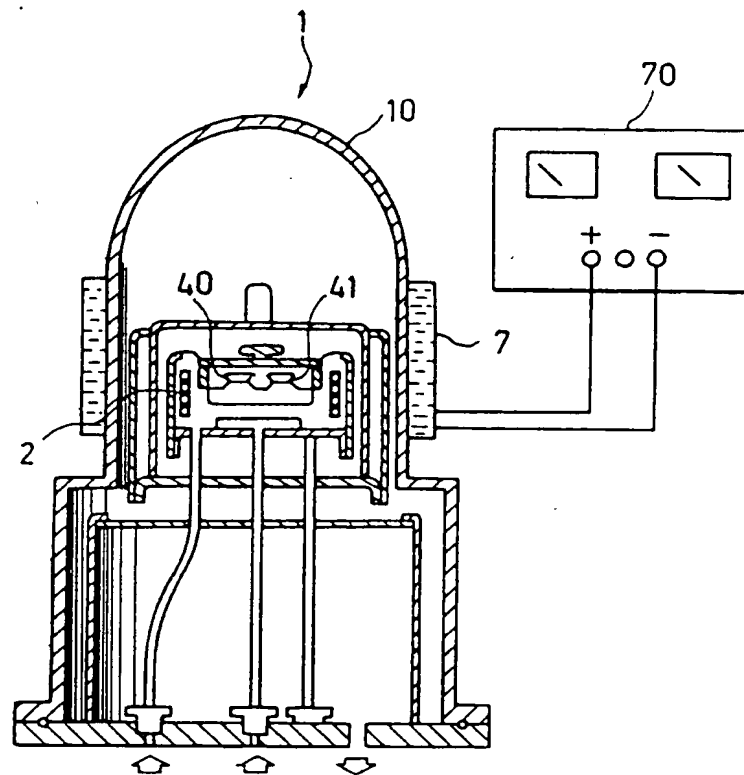


Fig. 4

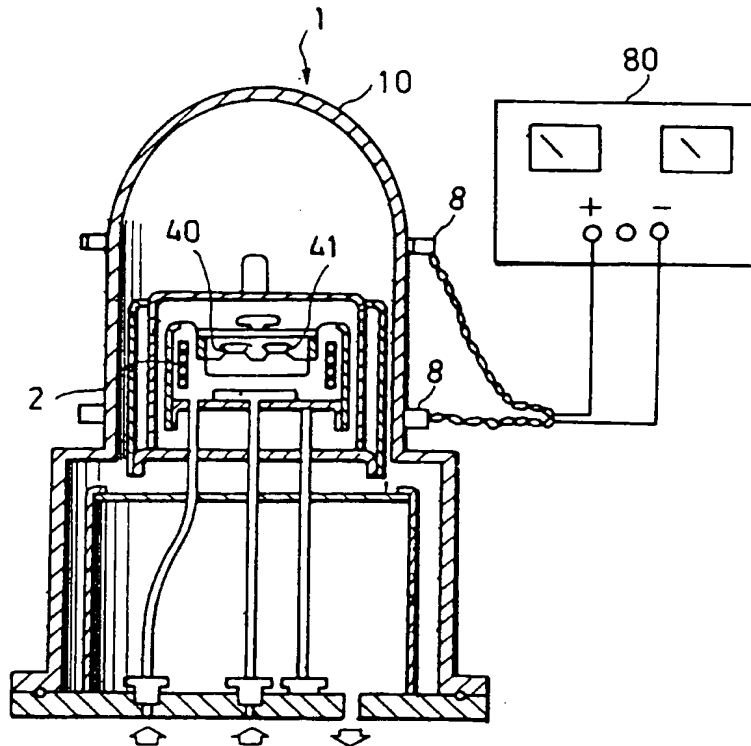


Fig. 5

